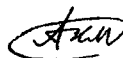


0-795289

На правах рукописи



АХМАТХАНОВ Андрей Ришатович

**ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩИХ ПОЛЕЙ
НА КИНЕТИКУ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ
СЕМЕЙСТВА НИОБАТА ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнето-электриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Научные руководители – доктор физико-математических наук,
профессор Шур Владимир Яковлевич

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
профессор Сидоркин Александр Степанович
доктор физико-математических наук,
профессор Важенин Владимир Александрович

Ведущая организация – ФГАОУ ВПО «Южный федеральный
университет», Ростов-на-Дону

Защита состоится 1 июня 2012 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (620002, Екатеринбург, пр. Мира 19).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Автореферат разослан «28» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук



Г.И. Пилипенко

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА ФФУ



0000808150

Актуальность темы.

Переключение поляризации в сегнетоэлектрике под действием внешнего электрического поля, происходящее за счет образования и роста доменов, можно рассматривать как аналог фазового перехода первого рода. Поэтому кинетика доменной структуры в процессе переключения поляризации представляет собой фундаментальную проблему физики конденсированного состояния, связанную с исследованием закономерностей кинетики фазовых превращений.

При изменении доменной структуры сегнетоэлектриков принципиальную роль играют процессы внешнего и объемного экранирования деполяризующего поля, создаваемого связанными зарядами. Медленные процессы объемного экранирования приводят к эффектам памяти и в значительной степени определяют кинетику доменов. Изучение влияния процессов экранирования деполяризующих полей на эволюцию доменной структуры необходимо для решения важной фундаментальной проблемы физики сегнетоэлектриков – процесса переключения поляризации.

Растущий интерес к доменной структуре сегнетоэлектриков во многом вызван бурным развитием в последние годы новой отрасли науки и технологии – «доменной инженерии». Данная область знаний занимается разработкой и усовершенствованием методов создания в сегнетоэлектрических монокристаллах доменных структур с заданной геометрией для различных применений. Основной задачей доменной инженерии на данный момент является создание стабильных регулярных доменных структур для улучшения нелинейно-оптических, электрооптических и акустических характеристик, в частности для изготовления эффективных преобразователей частоты когерентного излучения. Наиболее широко используемыми материалами для таких применений являются монокристаллы семейства ниобата лития и танталата лития. Периодические доменные структуры создают приложением пространственно неоднородного электрического поля создаваемого системой периодических полосовых электродов, нанесенных на полярную поверхность сегнетоэлектрической пластины. Для оптимального подбора технологических параметров необходимо понимание закономерностей кинетики доменной структуры и процессов объемного экранирования, играющих принципиальную роль для стабилизации созданных доменных структур.

Интерес к исследованию особенностей кинетики доменной структуры при циклическом переключении обусловлен созданием элементов энергонезависимой памяти на основе сегнетоэлектрических тонких пленок. Широкое применение таких элементов ограничено характерным для сегнетоэлектриков «эффектом усталости» – уменьшением переключаемого заряда при многократном циклическом переключении поляризации. Принято считать, что эффект усталости связан с процессом объемного экранирования.

Таким образом, комплексное исследование процессов объемного экранирования и их влияния на кинетику доменной структуры актуально как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для важных практических применений.

Целью работы является исследование процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства ниобата лития (LiNbO_3 , LN) и танталата лития (LiTaO_3 , LT) и их влияния на кинетику доменной структуры в данных материалах.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

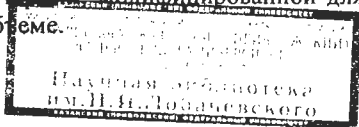
- 1) Разработать методы измерения параметров процесса объемного экранирования в монокристаллах семейства LN и LT.
- 2) Провести комплексное исследование процесса объемного экранирования в монокристаллах LN и LT с различным легированием и степенью отклонения от стехиометрического состава с использованием разработанных методов.
- 3) Исследовать влияние процессов объемного экранирования на кинетику доменной структуры в монокристаллах LN и LT стехиометрического состава.
- 4) Провести детальное исследование кинетики доменной структуры в LN и LT стехиометрического и конгруэнтного состава при циклическом переключении с использованием жидких и твердотельных электродов.

Объекты исследования

Исследование кинетики доменной структуры проводилось в монокристаллах ниобата лития и танталата лития с различной степенью отклонения от стехиометрического состава, как номинально чистых, так и легированных магнием и эрбием.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1) Разработаны оригинальные методы определения основных параметров процесса объемного экранирования в LN и LT на основе анализа: (а) токов переключения, (б) релаксации контраста «следа» доменной стенки, (в) интенсивности когерентного света, дифрагировавшего на доменных стенках.
- 2) Впервые проведено комплексное исследование кинетики объемного экранирования в монокристаллах LN и LT с различной степенью отклонения от стехиометрического состава и легированием.
- 3) Впервые прямая визуализация доменов использована для детального исследования кинетики доменной структуры в монокристаллах LN и LT стехиометрического состава с рекордно низкими коэрцитивными полями.
- 4) Предложена модель движения доменной стенки с учетом взаимодействия с центрами пиннинга, основанная на ключевой роли запаздывания объемного экранирования. Модель успешно использована для описания экспериментальной полевой зависимости времени переключения в стехиометрическом LT.
- 5) Предложен и экспериментально подтвержден новый механизм эффекта усталости в сегнетоэлектриках при циклическом переключении, обусловленный образованием «замороженных доменов» (не переключающихся областей, содержащих заряженные доменные стенки).
- 6) Предложен новый подход к описанию процесса усталости (зависимости остаточной поляризации от количества циклов переключения) с использованием формулы Колмогорова-Аврами, модифицированной для переключения поляризации в ограниченном объеме.



Практическая значимость.

1. Разработанные методы измерения параметров объемного экранирования будут использованы для контроля качества и пространственной однородности монокристаллов LN и LT.
2. Предложенный новый механизм описания процесса усталости будет использоваться для анализа усталостных явлений и повышения ресурса работы сегнетоэлектрических устройств на основе циклического переключения.
3. Выявленные закономерности и параметры кинетики доменной структуры в монокристаллах LN и LT стехиометрического состава будут использоваться для разработки улучшенных методов формирования прецизионных периодических доменных структур для эффективных преобразователей длины волны с повышенной мощностью, эффективностью и надежностью.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования, надежной статистикой проведенных экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается обоснованностью принятых допущений, а также согласованностью с экспериментальными данными.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Методы определения основных параметров процесса объемного экранирования, основанные на анализе: (а) токов переключения, (б) релаксации контраста «следа» доменной стенки, (в) интенсивности когерентного света, дифрагировавшего на доменных стенках.
2. Результаты комплексного исследования процесса объёмного экранирования в монокристаллах LN и LT с различным легированием и степенью отклонения от стехиометрического состава.
3. Модель движения доменной стенки в слабых полях с учетом взаимодействия с центрами пиннинга, основанная на ключевой роли запаздывания объемного экранирования.
4. Особенности кинетики доменной структуры в монокристаллах LN и LT стехиометрического и конгруэнтного состава при циклическом переключении с жидкими и твердотельными электродами
5. Новый подход к описанию зависимости остаточной поляризации от количества циклов переключения в процессе усталости, сопровождающемся ростом областей с не переключающимися доменами с заряженными доменными стенками.

Апробация работы.

Основные результаты были представлены на 25 Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: XVII, XVIII и XIX Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (27.06-1.07.2005, Пенза; 12-14.06.2008, Санкт-Петербург; 20-23.06.2011, Москва), International Symposiums on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (26-30.06.2006, Dresden, Germany; 20-24.09.2010, Pra-

gue, Czech Republic), European Conferences on Applications of Polar Dielectrics (4-8.09.2006, Metz, France; 26-29.08.2008, Roma, Italy), International Seminars on Ferroelastic Physics (10-13.09.2006, 22-25.09.2009, Воронеж, Россия), 19th International Symposium on Integrated Ferroelectrics (8-12.05.2007, Bordeaux, France), International Symposiums "Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics" (22-27.08.2007, 13-18.09.2009, Екатеринбург), European Meetings on Ferroelectricity (3-7.09.2007, Bled, Slovenia; 26.06–2.07.2011, Bordeaux, France,), Russia/CIS/Baltic/Japan Symposiums on Ferroelectricity (15-19.06.2008, Vilnius, Lithuania; 20-24.06.2010, Yokohama, Japan), Mini-Symposium on Periodically-Modulated and Artificially Hetero-Structured Electrooptic Devices (18-21.05.2009, Grasmere, United Kingdom), 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (23-27.08.2009, Xi'an, China), 19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics and 10th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics (10-12.08.2010, Edinburgh, United Kingdom), X, XI и XII Всероссийских молодёжных школах-семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (9-15.11.2009, 15-21.11.2010, 14-20.11.2011, Екатеринбург), 22nd международной конференции "Релаксационные явления в твердых телах" (14-18.09.2010, Воронеж), 2nd Уральской школе «Современные нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия» (18-23.04.2011, Екатеринбург), 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics and International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials (24-27.07.2011, Vancouver, Canada).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты исследований опубликованы в 5 статьях в реферируемых печатных изданиях и 40 тезисах Всероссийских и международных конференций (всего 45 печатных работ). Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (гранты 08-02-12173-офи, 10-02-96042-р_урал_а, 10-02-00627-а, 10-02-96042-р-Урал-а, 08-02-90434-Укр_а, 08-02-99082-р_офи, 11-02-91066-CNRS-а), Федерального Агентства по образованию, ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» (гос. контракты № 02.552.11.7069, П870, П2127, 16.552.11.7020), а также стипендий Губернатора Свердловской области (2010/2011 и 2011/2012 уч. г.), Правительства РФ (2010/2011 уч. г.) и Президента РФ (2011/2012 уч. г.).

Устный доклад по теме работы был признан лучшим на International Symposiums "Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics", 2009, Екатеринбург. Стендовый доклад по теме работы был признан лучшим на 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposiums on Ferroelectricity, 2010, Yokohama, Japan.

Все основные результаты работы были получены лично автором. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром и с.н.с. И.С. Батуриным. Экспериментальные измерения параметров объемного экраниро-

вания и интегральных параметров переключения проводились автором лично. *In situ* визуализация кинетики доменной структуры с использованием сверхбыстрой видеокамеры проводилась совместно с м.н.с. М.С. Коневым. Исследование процесса объемного экранирования методом анализа интенсивности дифрагировавшего света проводилось совместно с м.н.с. М.С. Небогатовым. Статистический анализ токов переключения проводился совместно с с.н.с. Е.В. Шишкиной. Визуализация доменных структур сканирующей конфокальной микроскопией комбинационного рассеяния проводилась совместно с н.с. П.С. Зеленовским.

Автором работы написано все оригинальное программное обеспечение для автоматизации обработки экспериментальных данных.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 152 страницы, включая 76 рисунков, 11 таблиц, список условных обозначений и библиографию из 167 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней изложены результаты исследования кинетики доменной структуры в монокристаллах LN и LT и существующие на данный момент методы исследования процессов объемного экранирования в них. Приведены современные методы исследования кинетики доменной структуры. Особое внимание уделено методам анализа тока переключения, в частности подходу, основанному на использовании модели Колмогорова-Аврами (К-А).

Рассмотрены основные физические свойства и дефектная структура исследуемых материалов. В настоящее время широко признанной является модель дефектных комплексов в LN, состоящих из атома Nb на месте Li, компенсированного четырьмя вакансиями Li [1]. С этими комплексами связывают исключительно высокие значения коэрцитивных полей и внутренних полей смещения в монокристаллах LN и LT [2,3].

Современные обзоры по экспериментальным результатам и моделям эффекта усталости [4,5] выделяют несколько подходов к описанию данного процесса, таких как механизм объемного закрепления доменных стенок, механизм подавления зародышеобразования, кинетический подход и модель роста пассивного слоя. Описание зависимости остаточной поляризации от количества циклов переключения дают в рамках модели роста пассивного слоя. Предсказанная данной моделью степенная зависимость плохо согласуется с экспериментальными данными.

Анализ литературы по зависимости процесса усталости от частоты переключающих импульсов позволил выявить противоречивость результатов, полученных

разными группами, что можно отнести за счет недостаточной воспроизводимости условий эксперимента. Сделан вывод о необходимости контроля фронта нарастания импульса переключения и параметров внешней цепи, а также полноты переключения поляризации.

Формирование «замороженных» доменов при циклическом переключении было впервые обнаружено в монокристаллах BaTiO_3 при циклическом переключении с серебряными электродами [6]. Было показано, что доменная структура после циклического переключения представляет собой совокупность антипараллельных клинообразных доменов с заряженными доменными стенками (ЗДС).

Вторая глава является методической и содержит характеристики исследуемых образцов, описание методик экспериментов и экспериментальных установок.

Исследовались монокристаллы: 1) конгруэнтных ниобата лития и танталата лития без примесей (CLN и CLT), 2) конгруэнтного ниобата лития, легированного эрбием (CLN:Er) и магнием (CLN:Mg), 3) ниобата лития и танталата лития с составом близким к стехиометрическому (NSLN и NSLT), 4) стехиометрических танталата лития и ниобата лития, полученных отжигом в парах Li (методом VTE) (VTE-LT и VTE-LN), 5) стехиометрического танталата лития, легированного магнием (SLT:Mg). Все образцы представляли собой пластины толщиной от 0,4 до 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Полярные грани образцов полировались до оптического качества. Перед нанесением электродов образцы отмывались в ультразвуковой ванне в ацетоне и дистиллированной воде.

Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Использовались жидкие электроды: насыщенный водный раствор LiCl , и твердотельные электроды: Ni и проводящий прозрачный оксид $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), нанесенные методом ионно-плазменного распыления, а также серебряная паста. На полярные поверхности наносились круглые электроды диаметром от 2 до 5 мм из одного и того же материала. Для измерения диэлектрических характеристик использовалась установка на базе измерителя-анализатора импеданса ИАИ 2В-1 (Институт проблем управления РАН).

Процессы объемного экранирования исследовались тремя методами, основанными на анализе: (а) токов переключения, (б) релаксации контраста «следа» доменной стенки, (в) интенсивности когерентного света, дифрагировавшего на доменных стенках.

Анализ токов переключения, измеренных при циклическом переключении поляризации серией импульсов поля специальной формы (Рис. 1), использовался для определения зависимости коэрцитивного поля от интервала времени между прямым и обратным переключением (времени задержки t_d). Для прямого и обратного переключения в пределах одного импульса выбиралась одинаковая скорость изменения поля. Время задержки увеличивалось за счет удлинения паузы (Рис. 1). Последовательные импульсы следовали с интервалом не менее 30 с, чтобы полностью восстановились исходные значения внутренних полей. Коэрцитивное поле определялось как поле, соответствующее максимуму тока переключения.

Макроскопическое локальное электрическое поле в объеме сегнетоэлектрика E_{loc} равно сумме внешнего приложенного поля E_{ex} , поля объемного экранирования E_b и остаточного деполяризующего поля E_{rd} :

$$E_{loc} = E_{ex} + E_b + E_{rd} \quad (1)$$

Поле E_{rd} возникает в результате неполной компенсации деполаризующего поля полем внешнего экранирования, которое образуется за счет перераспределения зарядов на электродах. В используемых условиях перераспределение зарядов происходит значительно быстрее объемного экранирования, что позволило не учитывать кинетику внешнего экранирования и рассматривать только результирующее поле E_{rd} .

В результате обработки экспериментальных данных определялись величины коэрцитивных полей для прямого (E_c^+) и обратного (E_c^-) переключения. В величине коэрцитивного поля E_c^+ можно выделить вклад поля объемного экранирования:

$$E_c^+ = E_c^0 - E_b(0) = E_c^0 + E_{bmax} \quad (2)$$

где $E_b(0) = -E_{bmax}$ — соответствует максимальной величине поля объемного экранирования (после длительной выдержки образца в монокристаллическом исходном состоянии), а E_c^0 — коэрцитивное поле при отсутствии объемного экранирования $E_b(0) = 0$, соответствующее «истинному» значению коэрцитивного поля, которое характеризует процесс переключения поляризации.

В результате прямого переключения E_{rd} изменяет знак и начинается обусловленный объемным экранированием процесс релаксации внутреннего поля, в ходе которого новое значение E_{rd} компенсируется изменением $E_b(t_d)$. По аналогии с (2) можно записать выражение для коэрцитивного поля при обратном переключении:

$$E_c^- = -E_c^0 - E_b(t_d), \quad (3)$$

Из (2) и (3) можно получить зависимость среднего коэрцитивного поля E_c (площади петли гистерезиса) от времени задержки t_d :

$$E_c(t_d) = (E_c^+ - E_c^-)/2 = E_c^0 + (E_b(t_d) + E_{bmax})/2 \quad (4)$$

Для экспериментального определения E_c^0 следует измерить значение E_c при условии, что время задержки много меньше характерного времени объемного экранирования, при этом $E_b(t_d) \rightarrow E_b(0) = -E_{bmax}$.

Из (2) и (3) можно получить зависимость величины сдвига петли гистерезиса E_{bias} от времени задержки t_d :

$$E_{bias}(t_d) = (E_c^+ + E_c^-)/2 = (E_{bmax} - E_b(t_d))/2 \quad (5)$$

Максимальное значение E_{bias} равно E_{bmax} может быть получено при t_d много меньше характерного времени объемного экранирования.

Для определения основных параметров объемного экранирования экспериментально измеренная зависимость $E_c(t_d)$ аппроксимировалась (4). При этом выбирался один из трех возможных видов релаксационной зависимости $E_b(t_d)$:

1) экспоненциальная

$$E_b(t_d) = E_{bmax} - 2 E_{bmax} \exp(t_d/\tau) \quad (6)$$

2) двойная экспоненциальная

$$E_b(t_d) = E_{bmax} - 2 E_{bmax} [\alpha \exp(t_d/\tau_1) + (1 - \alpha)\exp(t_d/\tau_2)] \quad (7)$$

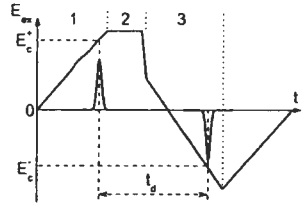


Рис. 1 Форма импульса внешнего поля при исследовании кинетики объемного экранирования. 1 - прямое переключение, 2 - пауза, 3 - обратное переключение.

3) дробно-экспоненциальная

$$E_b(t_d) = E_{b\max} - 2 E_{b\max} \exp[-(t_d/\tau)^\beta] \quad (8)$$

где τ , τ_1 , τ_2 – характерные времена объемного экранирования; α – относительный вклад релаксационного процесса с характерным временем τ_i ; β – степень дробно-экспоненциальной зависимости.

Поле объемного экранирования изменялось от $-E_{b\max}$ до $+E_{b\max}$. Однако, даже при максимальном времени задержки t_d (100 с) не удавалось получить полную релаксацию поля объемного экранирования. Эта особенность учитывалась введением долго релаксирующей составляющей поля объемного экранирования E_{bl} :

$$E_b(t_d) = (E_{b\max} - E_{bl}) - (2E_{b\max} - E_{bl}) \exp[-(t_d/\tau)^\beta] \quad (9)$$

В случае медленного переключения, которое использовалось в большинстве публикаций (время задержки более минуты [3]) измеряемый сдвиг диэлектрического гистерезиса $E_{bias} = E_b/2$.

Релаксация контраста «следа» доменной стенки измерялась во время покоя после скачка. Визуализация кинетики доменов показала, что для CLN характерно скачкообразное перемещение ориентированных доменных стенок между «положениями покоя». При переключении поляризации после скачка доменной стенки наблюдалось образование контрастного «следа» на месте ее предыдущего положения. С течением времени контраст «следа» постепенно уменьшался.

Наблюдаемый эффект отнесен за счет изменения показателя преломления под действием нескомпенсированных внутренних полей. После достаточно длительного покоя доменной стенки E_{rd} компенсируется полем объемного экранирования. После скачка образуется область с измененным значением локального поля ΔE_{loc} :

$$\Delta E_{loc} = E_{b\max} - E_{rd} \quad (10)$$

Это приводит к изменению показателя преломления:

$$\Delta n = -n_0^3 r_{13} \Delta E_{loc} / 2 \quad (11)$$

где n_0 – показатель преломления обыкновенной волны, r_{13} – линейный электрооптический коэффициент.

При прохождении света через область скачка накапливается сдвиг фазы относительно света, проходящего через область исходного домена (до скачка):

$$\Delta\phi = \Delta n \cdot d \cdot 2\pi/\lambda = -n_0^3 r_{13} \Delta E_{loc} \cdot d \cdot \pi/\lambda \quad (12)$$

где λ – длина волны проходящего света, d – толщина образца.

Наличие сдвига фазы волнового фронта проходящего света в области скачка приводит к возникновению дифракционной картины в поле зрения микроскопа – «следа» доменной стенки [7,8]. Последующее экранирование E_{rd} приводит к уменьшению ΔE_{loc} в области скачка и исчезновению «следа».

Интенсивность когерентного света, дифрагировавшего на доменных стенках измерялась под определенным углом непосредственно в процессе переключения поляризации. Дифракция обусловлена тем же сдвигом фаз, который приводил к возникновению контраста следа доменной стенки [8]. Использование пространственной диафрагмы позволяло выделить компоненту света, дифрагировавшего на доменных стенках, ориентированных вдоль Y кристаллографических направлений.

В третьей главе приводятся результаты исследования процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства LN и LT.

На примере CLN проведено сравнение параметров процесса экранирования, полученных всеми тремя методами (Таблица 1).

Анализ токов переключения позволил провести исследования в диапазоне времени задержки от 20 мс до 10 с и определить времена релаксации длительностью до 10 с. Полученная зависимость $E_c(t_d)$ аппроксимировалась формулой (4) с использованием биэкспоненциального закона релаксации E_b (7) (Рис. 2а).

Релаксация контраста следа доменной стенки после скачка (Рис. 2б) аппроксимировалась биэкспоненциальной зависимостью. Полученная величина времени релаксации τ_{2s} близка к τ_{1f} , определенной из анализа токов переключения (Табл. 1). Обладаящее самым высоким разрешением по времени **измерение интенсивности света, дифрагировавшего на доменных стенках** позволило исследовать процессы с постоянной времени до 50 мс.

Таким образом, в процессе объемного экранирования остаточного деполяризующего поля в CLN было выявлено три характерных времени: 30-50 мс, 140-250 мс и 920 мс. Разброс характерных времен обусловлен неоднородностью образца.

Наличие трех релаксационных процессов может быть объяснено в рамках предложенной ранее модели дефектного комплекса ($Nb_{Li}+4V_{Li}$) в CLN [2]. После переключения поляризации дипольный момент такого комплекса становится противоправлен поляризации всего кристалла. Полная переориентация дефектного комплекса при комнатной температуре невозможна за счет больших энергий активации диффузии V_{Li} . Поэтому предполагается, что релаксация такого комплекса осуществляется за счет смещения Nb_{Li} и V_{Li} в пределах кислородных октаэдров. Соответственно будет иметь место три релаксационных процесса: релаксация трех V_{Li} в базисной плоскости, релаксация Nb_{Li} и релаксация четвертой V_{Li} .

Таблица 1 Параметры объемного экранирования, измеренные в CLN.

Метод	E_c^0 , кВ/мм	E_{bmax} , кВ/мм	E_b , кВ/мм	τ , мс	α	Тип релаксации
(1)	12	9,1	4,4	$\tau_{1f} = 140$, $\tau_{1s} = 920$	0,5	Биэкспоненциальный
(2)				$\tau_{2f} = 30$, $\tau_{2s} = 250$	0,5	Биэкспоненциальный
(3)				$\tau = 50$	—	Экспоненциальный

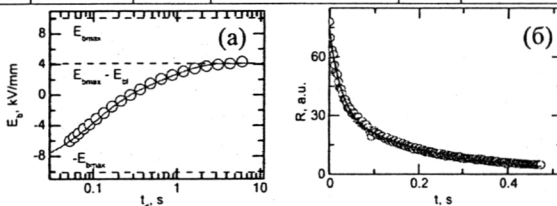


Рис. 2 (а) Зависимость E_b от времени задержки.

(б) Зависимость контраста следа доменной стенки от времени после скачка. CLN

Проведенное исследование продемонстрировало преимущества комплексного исследования процессов объемного экранирования. Анализ токов переключения универсален и может быть использован в любых сегнетоэлектриках. Он позволяет

получать абсолютные значения поля объемного экранирования и исследовать медленные релаксационные процессы. Измерение релаксации контраста следа доменной стенки позволяет дополнительно получить информацию о пространственном распределении внутреннего поля. Измерение интенсивности света, дифрагировавшего на доменных стенках, обладает наилучшим разрешением по времени и позволяет исследовать самые быстрые релаксационные процессы.

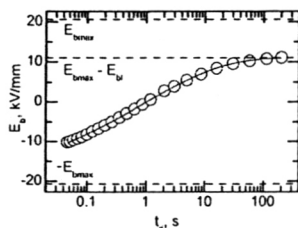


Рис. 3 Зависимость $E_b(t_d)$ в CLT.

Процесс объемного экранирования в CLT детально исследовался только анализом тока переключения, что связано с тем, что кинетика доменной структуры в CLT не сопровождается скачками доменных стенок. Зависимость $E_c(t_d)$ аппроксимировалась дробно-экспоненциальной функцией $E_b(t_d)$ (9).

Полученное в CLT значение $E_c^0 < E_{bmax}$. Поэтому, при малых временах задержки должно наблюдаться полное самопроизвольное обратное переключение. Время стабилизации доменной структуры, которое в рамках рассмотренного подхода необходимо для того, чтобы величина $E_b(t_d)$ стала больше, чем $-E_c^0$, составляет 150 мс.

Важным отличием процесса экранирования в CLT по сравнению с CLN является дробно-экспоненциальная форма зависимости $E_b(t_d)$, которая может быть интерпретирована [9] как релаксационный процесс с непрерывным распределением характерных времен релаксации. По аналогии с CLN предполагается, что экранирование деполяризующего поля при комнатной температуре в CLT осуществляется за счет релаксации дипольных дефектов ($T_{Li} + 4V_{Li}$). Процесс релаксации существенно зависит от локального окружения дефектного комплекса. Неоднородности состава монокристаллов LT приводят к тому, что наблюдается непрерывное распределение характерных времен релаксации.

Таблица 2 Параметры процесса объемного экранирования в CLT.

E_c^0 , кВ/мм	E_{bmax} , кВ/мм	E_{b0} , кВ/мм	τ , мс	β
3,4	20,7	9,6	860	0,32

Влияние отклонения от стехиометрического состава

Показано, что стехиометрические составы имеют значительно меньшие величины полей объемного экранирования (Табл. 3). Ранее было показано, что приближение LN к стехиометрическому составу должно приводить к изменению типа точечных дефектов. В NSLN и VTE-LN более выгодным становится формирование дефектов по Френкелю, состоящих из V_{Li} и иона Li в междоузлии [10], что приводит к изменению времен релаксации и меньшим значениям E_{bmax} (Табл. 3).

Таблица 3 Параметры объемного экранирования в LN и LT с составом близким к стехиометрическому.

Материал	E_c^0 , кВ/мм	E_{bmax} , кВ/мм	E_{b0} , кВ/мм	τ , мс	α/β	$[Li] / ([Li] + [Nb])$
NSLN	2,5	1,9	0,9	$\tau_1=40, \tau_2=470$	$\alpha = 0,5$	49,5%
VTE SLN	2,6	1,0	0,4	350	-	49,8%
NSLT	0,9	2,9	0,6	3	$\beta = 0,32$	49,8%

Влияние легирования на процессы объемного экранирования.

Показано, что легированные монокристаллы имеют значительно меньшие поля объемного экранирования (Табл. 4).

Таблица 4 Параметры объемного экранирования в легированных LN и LT.

Материал	$E_{\text{п}} - E_{\text{гд}}$, кВ/мм	$E_{\text{бmax}}$, кВ/мм	$E_{\text{бп}}$, кВ/мм	τ , мс	α/β
CLN:Er	6,7	4,95	5,4	$\tau_1=60, \tau_2=580$	$\alpha = 0,6$
SLT:Mg	1,9	0,4	0,3	1,68	$\beta = 0,46$

В работе [11] было показано, что при легировании ионы Er замещают Nb в дефекте Nb_{Li} . Наиболее вероятным при этом считается формирование комплекса дефектов $(\text{Er}_{\text{Li}} + 2\text{V}_{\text{Li}})$. Дипольный момент в таком комплексе меньше, чем в комплексе $(\text{Nb}_{\text{Li}} + 4\text{V}_{\text{Li}})$, характерном для CLN, что приводит к уменьшению $E_{\text{бmax}}$ при легировании. Как указано в [12] легирование ниобата лития Mg (при малых концентрациях) приводит к тому, что ионы Mg замещают ионы Nb в дефекте Nb_{Li} . Предполагается, что в LT происходит аналогичное замещение ионов Ta_{Li} ионами Mg. Дипольный момент комплекса дефектов $(\text{Mg}_{\text{Li}} + 2\text{V}_{\text{Li}})$ меньше, чем $(\text{Nb}_{\text{Li}} + 4\text{V}_{\text{Li}})$, что также приводит к уменьшению $E_{\text{бmax}}$.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния процессов объемного экранирования на кинетику доменной структуры. Исследованы параметры тока переключения в монокристаллах стехиометрического танталата лития (VTE-LT), измеренного в процессе приложения прямоугольных импульсов поля. Показано, что форма тока переключения качественно изменяется при увеличении величины внешнего поля (Рис. 4).

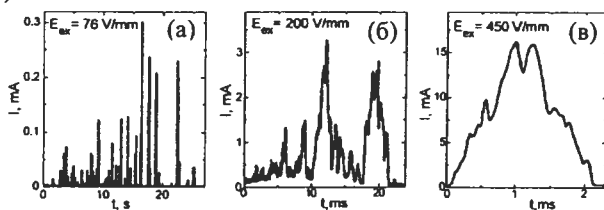


Рис. 4 Токи переключения в VTE-LT. (а) Слабые поля, (б) и (в) сильные поля.

В полях ниже 140 В/мм наблюдаются изолированные импульсы тока переключения (Рис. 4а) длительностью порядка миллисекунд. Средний период следования импульсов быстро уменьшается с ростом поля, и в сильных полях (более 140 В/мм) ток переключения становится непрерывным с сильной шумовой компонентой в процессе всего переключения (Рис. 4б,в).

О наблюдении кинетики доменной структуры в VTE-LT ранее не сообщалось, поскольку аномально низкие пороговые поля приводят к исключительно слабым контрастам доменных стенок. В данной работе впервые удалось успешно визуализировать доменные стенки в VTE-LT за счет специальной обработки кадров видеозаписи (вычитании «усредненного фона»).

Было показано, что переключение поляризации в VTE-LT из монодоменного состояния начинается с образования зародышей на краю электрода с плотностью около 1 мкм^{-2} . Растущие домены имеют гексагональную форму со стенками, ориен-

тированными вдоль Y кристаллографических направлений. Наблюдается скачкообразное движение доменных стенок, которое приводит к возникновению импульсов тока переключения.

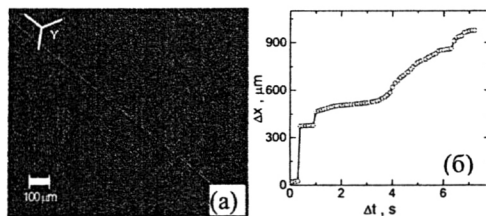


Рис. 5 (а) Мгновенное изображение движущейся доменной стенки в VTe-LT.
(б) Зависимость положения стенки от времени. $E_{ex} = 90$ В/мм.

Непрерывное движение доменной стенки происходит только в сильных полях, а в слабых полях (менее 140 В/мм) стенка движется скачкообразно и покоится большую часть времени переключения. Полученное поведение объяснено взаимодействием доменной стенки с центрами пиннинга (локальными областями с пороговыми полями, превышающими среднее значение). В LN и LT полевая зависимость скорости бокового движения доменной стенки в слабых полях (незначительно превышающих пороговое значение) обычно описывается выражением:

$$v(E_{ex}) = \mu (E_{ex} - E_{th}) \quad (13)$$

где μ – подвижность доменной стенки, E_{ex} – приложенное поле, E_{th} – пороговое поле.

Был предложен механизм скачкообразного движения доменной стенки. Известно, что скорость доменной стенки уменьшается при смещении из начального положения, за счет уменьшения поля на стенке под действием E_{rd} , созданного шлейфом нескомпенсированного связанного заряда [13]. Зависимость E_{rd} от величины смещения Δx для плоской доменной стенки может быть записана как:

$$E_{rd}(\Delta x) = P_s L / (d \varepsilon_L \varepsilon_o) F(\Delta x / d) \quad (14)$$

где $F(\Delta x / d) = 1 / \pi [2 \arctg(\Delta x / d) + \Delta x / d \ln(1 + d^2 / \Delta x^2)]$, d – толщина образца, L и ε_L – толщина и диэлектрическая проницаемость поверхностного диэлектрического слоя соответственно, P_s – спонтанная поляризация, ε_o – диэлектрическая постоянная.

Выражение (13) можно записать как:

$$v(E_s(\Delta x, x, t)) = \mu [E_s(\Delta x, t) - E_{th,loc}(x)] \quad (15)$$

где $E_{th,loc}(x)$ – максимальное значение порогового поля на доменной стенке.

Зависимость локального значения переключающего поля E_s от времени и сдвига стенки определяется выражением:

$$E_s(\Delta x, t) = E_{ex} - [E_{rd}(\Delta x) - E_b(t)] \quad (16)$$

Доменная стенка останавливается при $E_s(\Delta x, t) < E_{th,loc}(x)$. За время покоя $E_s(\Delta x, t)$ увеличивается за счет объемного экранирования E_{rd} и при $E_s(\Delta x, t) > E_{th,loc}(x)$ движение стенки возобновляется. Таким образом, в слабых полях движение доменной стенки представляет собой последовательность быстрых скачков между центрами пиннинга с большими временами покоя (Рис. 6).

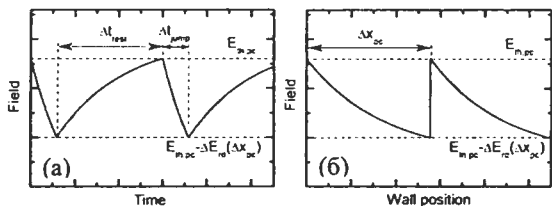


Рис. 6 Зависимость локального поля при скачкообразном движении доменной стенки: (а) от времени, (б) от положения доменной стенки.

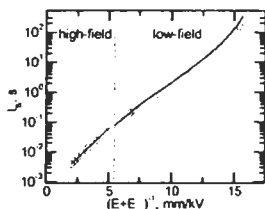


Рис. 7 Зависимость времени переключения от величины внешнего поля в VTE-LT.

Анализ токов переключения при приложении прямоугольных импульсов поля позволил получить полевую зависимость времени переключения (Рис. 7). Для описания полученных экспериментальных данных необходимо учесть качественное различие кинетики доменной структуры в слабых и сильных полях.

В сильных полях (более 140 В/мм) доменная стенка движется непрерывно и время переключения определяется ее скоростью, которая может быть аппроксимирована активационной зависимостью. Измеренная зависимость времени переключения от величины внешнего поля (Рис. 7) была аппроксимирована формулой:

$$t_s(E_{ex}) = t_0 \exp[E_{ac}/(E_{ex} + E_{int})] \quad (17)$$

где E_{ac} - поле активации, E_{int} - внутреннее поле смещения, t_0 - константа.

Полученное значение $E_{ac} = 915 \pm 15$ В/мм.

В области слабых полей (менее 140 В/мм) доменная стенка движется скачкообразно и время переключения определяется суммарным временем покоя.

Был проведен расчет скачкообразного движения одиночной плоской доменной стенки в сегнетоэлектрике с регулярным расположением центров пиннинга, которое соответствует постоянной длине скачка стенки (Δx_{pc}). Предполагалось, что локальное поле на центрах пиннинга одинаково и равно $E_{th.pc}$. Для установившегося движения стенки (Рис. 6) величина переключающего поля в момент времени, когда стенка начинала движение от центра пиннинга, на котором она покоилась в течение Δt_{rest} , может быть получена из соотношения:

$$E_s(\Delta x_{pc}, \Delta t_{rest}) = E_{th.pc} \quad (18)$$

Отсюда:

$$E_{ex} - [E_{rd}(\Delta x_{pc}) - E_b(\Delta t_{rest})] = E_{th.pc} \quad (19)$$

Вид зависимости $E_b(t)$ был выбран аналогично экспериментально полученным в CLT и NSLT дробно-экспоненциальным зависимостям. Из (14) и (19) была получена полевая зависимость времени покоя стенки:

$$\Delta t_{rest}(E_{ex}) = \tau \{-\ln[(E_{ex} - E_{th.pc})/(E_{ex} - E_{th.pc} + \Delta E_{rd}(\Delta x_{pc}))]\}^{1/\beta} \quad (20)$$

где $\Delta E_{rd}(\Delta x_{pc})$ - увеличение E_{rd} в результате скачка доменной стенки.

Тогда полевая зависимость времени переключения имеет вид:

$$t_s(E_{ex}) = N_j \Delta t_{rest}(E_{ex}) \quad (21)$$

где N_j - количество скачков доменной стенки.

Выражение (16) использовалось для аппроксимации экспериментальных данных в полях менее 140 В/мм (Рис. 7). Аппроксимация проводилась с варьированием

только двух параметров: τ и $\Delta E_{rd}(\Delta x_{pc})$. Значение $\beta = 0,3$ было выбрано из экспериментальных результатов, полученных в CLT и NSLT. $E_{th,pc} = 60$ В/мм соответствовало наименьшей величине внешнего поля, при которой начиналось переключение. Количество скачков доменных стенок $N_j = 73$ соответствовало усредненному экспериментальному значению. В результате аппроксимации были получены значения характерного времени объемного экранирования ($\tau = 670 \pm 70$ мс) и среднего прироста E_{rd} в результате скачка доменной стенки ($\Delta E_{rd}(\Delta x_{pc}) = 19 \pm 1$ В/мм).

Токи переключения в VTE-LT в слабых полях анализировались статистическими методами анализа, разработанными для шумовых сигналов и фрактальных временных рядов. Использовался модифицированный метод Корчака [14]. Полученная кумулятивная функция распределения аппроксимировалась выражением:

$$N(\Delta t) = B \Delta t^{-\alpha} \quad (22)$$

где α – показатель степени, B – константа.

Показано, что показатель степени $\alpha = 1,59 \pm 0,06$ (Рис. 8а) практически не зависит от величины приложенного поля. Наблюдаемая масштабная инвариантность типична для самоорганизованного процесса [15].

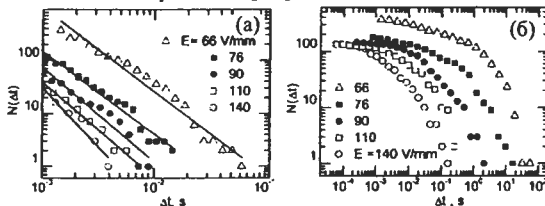


Рис. 8 Кумулятивные функции распределения (а) длительности скачка доменной стенки и (б) времени покоя.

Для статистического анализа функций распределения времен покоя стенки (Рис. 8б) использовалась степенная зависимость с экспоненциальным спадом, связанным с ограниченным диапазоном скейлинга:

$$N(\Delta t) = B \Delta t^{-\alpha} \exp(-\Delta t/\xi) \quad (23)$$

где ξ – время корреляции.

Полевая зависимость параметров α и ξ представлена на рис. 9.

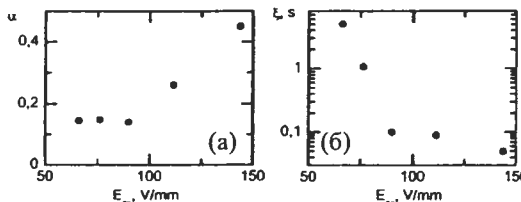


Рис. 9 Полевая зависимость параметров (а) α и (б) ξ кумулятивной функции распределения времен покоя доменной стенки.

Показатель Херста (H), полученный с помощью метода Корчака [14], равен $0,75 \pm 0,01$, что является демонстрацией персистентности процесса переключения с существенным влиянием предыстории. Этот факт подтверждает предложенную мо-

дель, основанную на влиянии медленных процессов объемного экранирования на кинетику доменной структуры.

Переключение в знакопеременном линейно растущем поле

Исследована зависимость кинетики доменной структуры в VTE-LT в линейно растущем знакопеременном поле от скорости нарастания внешнего поля $R = dE/dt$. Полученная зависимость $E_c(R)$ (Рис. 10) аппроксимировалась степенной зависимостью [16]:

$$E_c(R) = E_c^0 + A R^\delta \quad (24)$$

где E_c^0 , A и δ – параметры аппроксимации.

Значение показателя степени δ равно 0,18. Данная аппроксимация позволила впервые определить предельное минимальное значение коэрцитивного поля E_c^0 для квазистатического переключения ($R \rightarrow 0$) $E_c^0 = 60$ В/мм. Показано, что значение E_c для ИТО электродов примерно на 10% меньше, чем для жидких электродов (Рис. 10).

В пятой главе приводятся результаты исследования влияния процессов объемного экранирования на кинетику доменной структуры при циклическом переключении. Было показано, что процессы усталости в VTE-LT существенно зависят от типа электродов. При переключении с жидкими электродами устойчивость к усталости значительно выше, чем с твердотельными электродами (Рис. 11а), поэтому при исследовании усталости использовались только твердотельные электроды. Степень усталости характеризовалась параметром γ .

$$\gamma(N) = 1 - P_r(N)/P_{r0} \quad (25)$$

где P_{r0} – значение остаточной поляризации при первом цикле переключения.

Показано что эффект усталости в VTE-LT сопровождается существенным уменьшением коэрцитивного поля E_c (Рис. 11б).

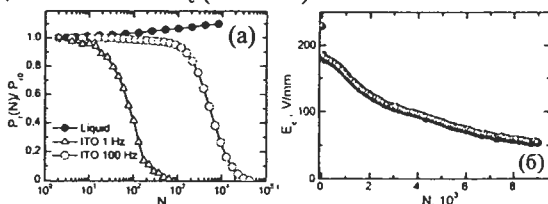


Рис. 11 (а) Зависимость P_r от числа циклов переключения для жидких и твердотельных электродов. (б) Зависимость коэрцитивного поля от количества циклов переключения. ИТО электроды.

Визуализация доменной структуры после 1800 циклов переключения ($\gamma = 0,36$) на обеих полярных поверхностях и Y сечении позволила показать, что в результате циклического переключения формировались и росли остаточные «замороженные» (не переключающиеся) домены (Рис. 12). Характерная для NSLT многоугольная форма доменов со стенками, ориентированными вдоль Y направлений наблюдалась только на Z+ поверхности (Рис. 12а). На Z- поверхности вся область, соответствующ-

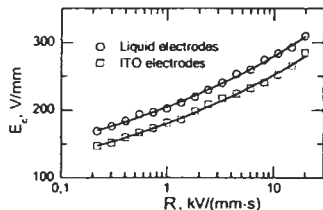


Рис. 10 Зависимость E_c от скорости нарастания внешнего поля в VTE-LT, аппроксимированная (25)

щая доменам на Z+ была покрыта плотно упакованной структурой доменов неправильной формы со средним размером менее 2 мкм (Рис. 12б,в).

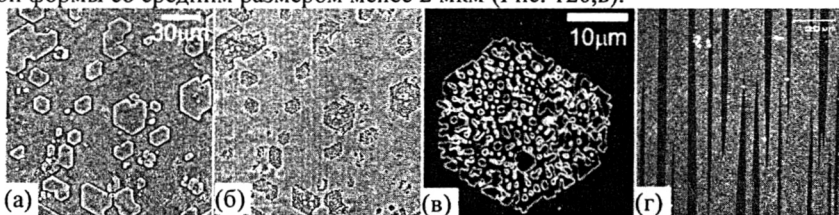


Рис. 12 Доменная структура, выявленная методом селективного химического травления (а) Z+, (б, в) Z- поверхностей и (г) Y сечения для $\gamma = 0,36$.

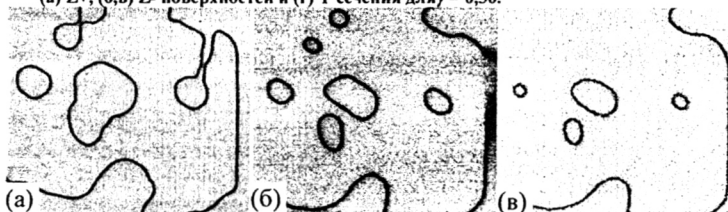


Рис. 13 Изображения доменной структуры, полученные методом КМ-КР на различной глубине от Z- поверхности: (а) 1 мкм, (б) 20 мкм, (в) 45 мкм. Размер сканируемой области 50x50 мкм.

Метод сканирующей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМ-КР) был использован для визуализации доменной структуры в объеме вблизи Z- поверхности с высоким пространственным разрешением (Рис. 13). Сравнение изображений на различной глубине позволило выявить доменную структуру с заряженными доменными стенками (ЗДС). Игольобразные домены с ЗДС были визуализированы на поперечном Y сечении (Рис. 12г). Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что эффект усталости в VTE-LT сопровождается формированием и ростом областей с ЗДС (замороженных доменов).

Для детального исследования стадий процесса усталости был проведен анализ набора изображений доменной структуры, полученных после различного количества циклов переключения N (Рис. 14).

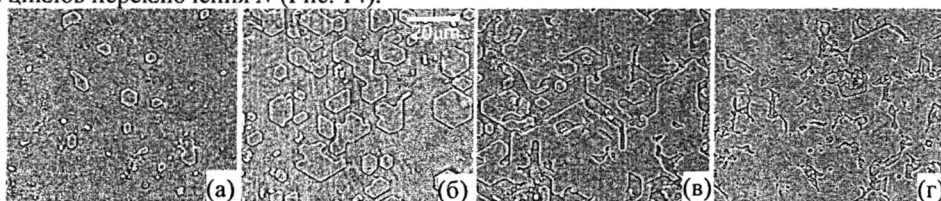


Рис. 14 Замороженные домены на Z+ поверхности, выявленные травлением образцов с различной степенью усталости γ : (а) 0,15; (б) 0,36; (в) 0,62; (г) 0,9.

Для каждого изображения была определена доля площади, занимаемой замороженными доменами:

$$f_N = A_{fd}^N / A_{el} \quad (26)$$

где A_{fd}^N – площадь замороженных доменов, A_{el} – площадь электрода.

Показано, что полученные значения f_N в пределах погрешности равны значениям степени усталости образцов γ , полученным из петель гистерезиса (Рис. 15). Данный факт показывает, что уменьшение переключаемого заряда обусловлено именно ростом областей с ЗДС (замороженных доменов).

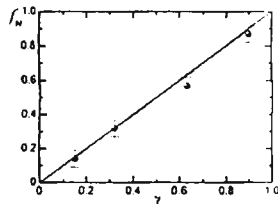


Рис. 15 Зависимость доли площади, занятой замороженными доменами от степени усталости

Анализ роста областей с ЗДС в процессе переключения поляризации показал, что процесс усталости начинается с образования изолированных шестиугольных замороженных доменов на Z^+ поверхности (Рис. 14а). При дальнейшем циклическом переключении области с замороженными доменами растут, сохраняя шестиугольную форму, и сливаются на заключительных стадиях усталости (Рис. 14б-г).

Образование областей с ЗДС приводит блокированию роста доменов под областью с ЗДС. Вместе с тем границы областей с ЗДС играют роль протяженных центров зародышеобразования для классического роста доменов, что уменьшает коэрцитивное поле.

На основании полученных экспериментальных результатов, а также данных работы [17] была предложена новая модель для описания эффекта усталости как процесса образования и роста замороженных доменов с ЗДС. Рост замороженных доменов в растущем поле происходит лишь в определенной области полей от E_{th}^{CDW} до E_h («подпороговый» диапазон образования и роста ЗДС) [17]. В полях, превышающих E_{th} , кинетика доменной структуры качественно изменяется: рост структур с ЗДС сменяется классическим ростом доменов с нейтральными доменными стенками. Необходимо учесть, что процесс переключения поляризации («прямое переключение») при циклическом переключении в треугольных импульсах происходит в растущем поле. Более того, переключение во время нарастания поля возможно и при использовании прямоугольных импульсов.

Образование структуры с ЗДС начинается с иглообразных остаточных доменов, которые всегда присутствуют в любом сегнетоэлектрике при циклическом переключении. В подпороговых полях остаточные домены растут на Z^+ поверхности за счет генерации ступеней с последующим ростом ступеней в полярном направлении. Вершины иглообразных доменов не достигают противоположной полярной поверхности из-за остановки роста ступеней, за счет увеличения остаточного деполяризующего поля вблизи вершины прорастающего домена. Однако генерация ступеней на Z^+ поверхности продолжается, что приводит к увеличению угла при вершине прорастающего домена и увеличению деполяризующего поля, которое может быть скомпенсировано генерацией дополнительных клиньев на доменной стенке. Циклическое повторение данного процесса приводит к росту замороженного домена с ЗДС.

При циклическом переключении биполярными импульсами с амплитудой E_{max} , достаточной для полного переключения поляризации, рост ЗДС происходит на каждом цикле переключения только в промежутке времени Δt_{CDW} , когда

$E_{th}^{CDW} < E_{ex}(t) < E_{th}$, что приводит к «дискретному росту» суммарной площади замороженных доменов. При переключении биполярными треугольными импульсами:

$$\Delta t_{CDW} = \Delta E_{CDW} / R = \Delta E_{CDW} / (4E_{max} f_{sw}) \quad (27)$$

где R – скорость нарастания поля, $\Delta E_{CDW} = E_{th} - E_{th}^{CDW}$, f_{sw} – частота импульсов.

Аналогично, при переключении биполярными прямоугольными импульсами:

$$\Delta t_{CDW} = \Delta E_{CDW} t_{ramp} / E_{max} \quad (28)$$

где t_{ramp} – время нарастания импульса.

Описание процесса усталости в рамках модели Колмогорова-Аврами.

Для описания роста площади замороженных доменов с ЗДС была использована формула К-А, модифицированная для переключения в ограниченном объеме, успешно применяемая для описания токов переключения в сегнетоэлектриках [18,19]. В нашем случае при дискретном росте площади замороженных доменов время процесса заменено на $N \Delta t_{CDW}$. Для β модели (все домены возникают в самом начале процесса) зависимость доли переключаемого заряда от числа циклов переключения определяется выражением:

$$q(N) = \exp[-(N \Delta t_{CDW} / t_{0\beta})^n (1 - N \Delta t_{CDW} / t_m)] \quad (28)$$

где $t_{0\beta}$ – характерное время процесса; n – размерность роста доменов.

Полученное выражение может быть переписано для дискретного процесса:

$$q(N) = \exp[-(N / N_{0\beta})^n (1 - N / N_m)] \quad (30)$$

где $N_{0\beta} = t_{0\beta} / \Delta t_{CDW}$, $N_m = t_m / \Delta t_{CDW}$.

Параметр $N_{0\beta}$ является характерной скоростью процесса усталости, которая, как видно из (27) и (28), зависит от частоты для треугольных импульсов и не зависит для прямоугольных импульсов.

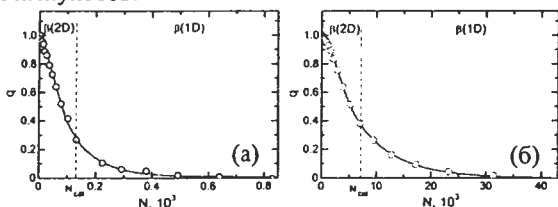


Рис. 16 Зависимость доли переключаемого заряда от числа циклов переключения. Частота импульсов: (а) 1 Гц, (б) 100 Гц.

Выбор β модели обусловлен эффектом уменьшения пороговых полей на границе области с ЗДС, что приводит к переключению поляризации только за счет разрастания сквозных доменов от края областей.

Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости доли переключаемого заряда от количества циклов переключения $q(N)$ формулой (30) указывают на преобладание $\beta(2D)$ процесса для q в диапазоне от 0,7 до 0,4 (Рис. 16). При $q < 0,4$ наблюдается экспоненциальный спад, что соответствует $\beta(1D)$ процессу. Полученная геометрическая катастрофа $2D \rightarrow 1D$ (переход от двухмерного к одномерному росту) соответствует стадии процесса, при которой в результате слияния изолированных областей с ЗДС образуются длинные границы (Рис. 14в). Следует отметить,

что значение степени усталости для точки катастрофы $\gamma = 0,6$ ($q = 0,4$), близко к порогу перколяции на двухмерной квадратной решетке (0,593) [15].

Зависимость эффекта усталости от частоты импульсов

На основе (27) и (29) $q(N)$ в случае циклического переключения биполярными треугольными импульсами может быть записано как:

$$q(N) = \exp \left\{ - \left[\left(\frac{N}{R} \right) \frac{\Delta E_{CDW}}{t_{0d}} \right]^n \left[1 - \left(\frac{N}{R} \right) \frac{\Delta E_{CDW}}{t_m} \right] \right\} \quad (29)$$

В рамках предложенной модели, зависимость $q(N/R)$ должна быть инвариантна относительно частоты переключающих импульсов при постоянной величине E_{max} , что было подтверждено экспериментально (Рис. 17).

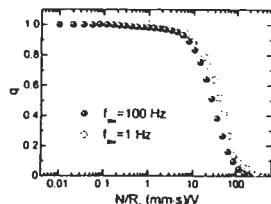


Рис. 17 Зависимость доли переключенного заряда от N , нормированного на скорость нарастания поля для различных частот f_m .

Влияния эффекта усталости на диэлектрические свойства

Ранее было показано [17], что образование стабильных доменных структур с ЗДС в CLN приводит к существенному увеличению диэлектрического отклика на низких частотах. Аналогичное увеличение ϵ' на частотах менее 10 кГц было обнаружено в VTE-LT (Рис. 18а).

Значение ϵ' на частоте 10 Гц увеличилась в 20 раз по сравнению с исходным образцом. Было показано, что увеличение ϵ' пропорционально степени усталости образца (Рис. 18б), которая в свою очередь равна доли площади, занятой замороженными доменами. Таким образом, измерение зависимости $\epsilon'(N)$ может быть использовано для определения площади замороженных доменов под электродом.

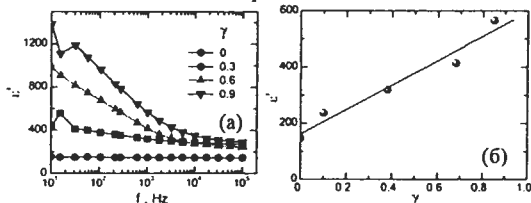


Рис. 18 (а) Частотная зависимость ϵ' для различных степеней усталости. (б) Зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц от степени усталости.

В рамках предложенной модели увеличение диэлектрической проницаемости связывается с обратимым движением ступеней на ЗДС. Большие значения диэлектрической проницаемости объясняются высокой концентрацией ступеней.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенное систематическое исследование влияния процессов объемного экранирования деполаризующего поля на кинетику доменной структуры в монокристаллах LN и LT позволяет сделать следующие выводы:

- 1) Предложены и апробированы оригинальные методы определения основных параметров процесса объемного экранирования в LN и LT на основе анализа токов переключения, релаксации контраста «следа» доменной стенки и интенсивности когерентного света, дифрагировавшего на доменных стенках.

- 2) Показано, что в монокристаллах семейства LN и LT легирование Mg и Er, а также переход от конгруэнтного состава к стехиометрическому приводят к значительному уменьшению полей объемного экранирования и увеличению характерных времен релаксации. Наблюдаемый эффект объяснен уменьшением концентрации дипольных дефектов.
- 3) Впервые в монокристаллах LN и LT стехиометрического состава с рекордно низкими коэрцитивными полями проведено детальное исследование кинетики доменной структуры с использованием прямой визуализации доменов. В LT стехиометрического состава впервые выявлено качественное изменение кинетики доменной структуры при переходе от слабых полей к сильным.
- 4) Для описания измеренной полевой зависимости времени переключения в стехиометрическом LT в слабых полях предложена модель движения доменной стенки с учетом взаимодействия с центрами пиннинга и запаздывания объемного экранирования.
- 5) Предложен и экспериментально подтвержден новый механизм эффекта усталости в сегнетоэлектриках при циклическом переключении, обусловленный образованием «замороженных доменов» (областей, содержащих заряженные доменные стенки).
- 6) Предложен оригинальный подход к описанию процесса усталости с использованием формулы Колмогорова-Аврами, модифицированной для переключения поляризации в ограниченном объеме.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Volk, M. Wöhlecke, *Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008
2. V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa *et al.*, The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO_3 crystals, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1981-1983 (1998).
3. V. Gopalan and M. C. Gupta, Observation of internal field in LiTaO_3 single crystals: Its origin and time-temperature dependence, *Appl. Phys. Lett.* 68, 7, 888 (1996)
4. X. J. Lou, Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials, *J. Appl. Phys.* 105, 2, 024101 (2009).
5. A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla *et al.*, Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features, *J. Appl. Phys.* 90, 3, 1387 (2001).
6. А. Кудзин, Т. Панченко, С. Юдин, Поведение 180° -х доменных стенок монокристаллов BaTiO_3 в процессе 'усталости' и восстановления свойств переключения, *ФТТ* 16, 8, 2437 (1974).
7. N. E. Yu and J. H. Ro, Near field diffraction analysis of optical domain wall image in stoichiometric LiNbO_3 crystal, *Phase Transit.* 84, 821-828 (2011).
8. M. Müller, E. Soergel and K. Buse, Visualization of ferroelectric domains with coherent light, *Opt. Lett.* 28, 24, 2515-2517 (2003).
9. D. Johnston, Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays, *Phys. Rev. B* 74, 18 (2006).

10. H. Xu, D. Lee, J. He et al, Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO_3 from density functional theory calculations, *Phys. Rev. B* 78, 17, 174103 (2008).
11. H. Xu, A. Chernatynskiy, D. Lee et al., Stability and charge transfer levels of extrinsic defects in LiNbO_3 , *Phys. Rev. B* 82, 18 (2010).
12. N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima et al., Defect Structure Model of MgO-Doped LiNbO_3 , *J. Solid State Chem.* 118, 1, 148-152 (1995).
13. M. E. Drougard and R. Landauer, On the dependence of the switching time of barium titanate crystals on their thickness, *J. Appl. Phys.* 30, 11, 1663 (1959).
14. J. Russ, *Fractal Surfaces*, New York: Plenum, 1994.
15. J. Feder, *Fractals*, New York: Plenum, 1988.
16. H. Orihara, S. Hashimoto, and Y. Ishibashi, A theory of D-E hysteresis loop based on the Avrami model, *J. Phys. Soc. Japan* 63, 3, 1031-1035 (1994).
17. V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V. Nikolaeva et al., Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate, *Appl. Phys. Lett* 77, 22, 3636 (2000).
18. Y. Ishibashi and Y. Takagi, Note on ferroelectric domain Switching, *J. Phys. Soc. Japan* 31, 2, 506-510 (1971).
19. V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev, and S. D. Makarov, Kinetics of phase transformations in real finite systems: application to switching in ferroelectrics, *J. Appl. Phys.* 84, 1, 445-451 (1998).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. I. S. Baturin, A. R. Akhmatkhanov, V. Ya. Shur, M. S. Nebogatikov, M. A. Dolbilov, E. A. Rodina, Characterization of bulk screening in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family, *Ferroelectrics* 374, 1-13 (2008).
2. I. S. Baturin, M. V. Konev, A. R. Akhmatkhanov, A. I. Lobov, V. Ya. Shur, Investigation of jerky domain wall motion in lithium niobate, *Ferroelectrics* 374, 136-143 (2008).
3. В. Я. Шур, А. Р. Ахматханов, И. С. Батурин, М. С. Небогатилов, М. А. Долбилов, Комплексное исследование процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства ниобата лития и танталата лития, *ФТТ* 52, 2004-2010 (2010).
4. V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin, E. V. Shishkina, Polarization reversal and jump-like domain wall motion in stoichiometric LiTaO_3 produced by vapor transport equilibration, *J. Appl. Phys.* 111, 014101-1-8 (2012).
5. V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin, Fatigue effect in stoichiometric LiTaO_3 crystals produced by vapor transport equilibration, *Ferroelectrics* 426, 134-143 (2012).

Подписано в печать 28 апреля 2012 г. Формат 60×84/16
 Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.
 Отпечатано на принтере в лаборатории сегнетоэлектриков
 НИИ ФПМ Института естественных наук УрФУ
 620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48а, к.209

102